Synthesen von Ketonen und ß-Diketonen mit Hilfe von Borfluorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dieter Vossen
aus Düsseldorf a. Rhein

Marburg 1934

Buchdruckerei Joh. Hamel, Marburg-Lahn

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 21. November 1933.

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 1933.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meiner Frau und meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554414_0035

Theoretischer Teil.

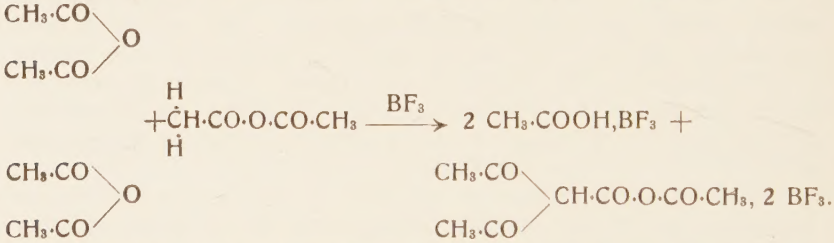
Das Borfluorid besitzt wegen der Kleinheit des Atomvolumens des Bors und seiner hohen elektrischen Aufladung in besonders hohem Maße die Fähigkeit, mit den verschiedenartigsten Substanzen Molekülverbindungen zu bilden, die sich meist durch eine besonders große Stabilität und Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. In diesen Molekülverbindungen ist die angelagerte Komponente, wie durch die Untersuchungen von *H. Meerwein* [1]) und seinen Mitarbeitern gezeigt wurde, mehr oder weniger stark aktiviert. So sind z. B. das Borfluoridhydrat, sowie die Borfluoridverbindungen der Alkohole und organischen Säuren sehr starke Säuren [2]), welche in ihrer Stärke den anorganischen Mineralsäuren nahestehen. Aus diesem Grunde fungiert das Borfluorid bei einer ganzen Reihe von Reaktionen als kräftig wirkender Katalysator, so bei der Anlagerung von organischen Säuren und Phenolen an Olefine [3]), bei der Spaltung der Aether durch Säurechloride und -anhydride [4]), bei der *Fries*'schen Verschiebung [5]) sowie bei der Umlagerung der Alkylphenyläther in kernalkylierte Phenole [6]).

Im Folgenden werden eine Reihe von Synthesen von Ketonen und β-Diketonen unter Verwendung von Borfluorid beschrieben, welche den *Friedel-Crafts*'schen Ketonsynthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder anderen Metallchloriden nahe stehen, sich von diesen aber dadurch prinzipiell unterscheiden, daß im Verlaufe der Reaktion nicht Chlorwasserstoff, sondern die Borfluoridverbindungen organischer Säuren abgespalten werden.

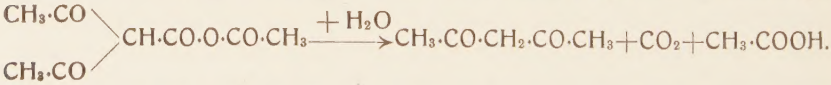
Die erste dahingehende Beobachtung wurde von *H. Maier-Hüser* [7]) gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid gemacht. Borfluorid wird von Essigsäureanhydrid sehr lebhaft und unter starker

[1]) H. Meerwein, Sitz.-Ber. Ges. Befördg. ges. Naturwiss. Marburg. **64**, 129. C. 1930 II, 1963.
[2]) H. Meerwein, B. **66**, 411 (1933); W. Pannwitz, Diss. Marburg. 1933.
[3]) F. Hofmann, C. 1933 II, 1250.
[4]) H. Maier-Hüser, Diss. Mbg. 1932; H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, J. pr. Ch. **134**, 51 (1932).
[5]) H. Meerwein, B. **66**, 414. (1933).
[6]) Nieuwland, Hinton u. Sowa, Journ. Am. chem. Soc. **54**, 2015 (1932).
[7]) H. Maier-Hüser, Diss. Marburg 1932.

Wärmeentwicklung absorbiert unter Bildung einer recht beständigen, wenig feuchtigkeitsempfindlichen und schön kristallisierenden Molekülverbindung, welche bei 195°—196° schmilzt. Die Verbindung stellt jedoch nicht, wie dies *Nieuwland* und *Bowlus*[1]), die die Substanz zum ersten Mal beschrieben haben, vermuteten, die Borfluoridverbindung des Essigsäureanhydrids dar. Schon *Maier-Hüser* stellte fest, daß die Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd und Acetylaceton zerfällt und daß als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid in reichlicher Menge Borfluorid-essigsäure entsteht. Auf Grund dieser Eigenschaften und der allerdings nicht ganz einwandfreien Analysenergebnisse betrachtet *Maier-Hüser* die Verbindung als Borfluoridverbindung des gemischten Diacetessigsäure-essigsäure-anhydrids, $(CH_3CO)_2$ CH-CO-O-CO-CH_3, 2 BF_3, und formuliert ihre Bildung bei der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid folgendermaßen:



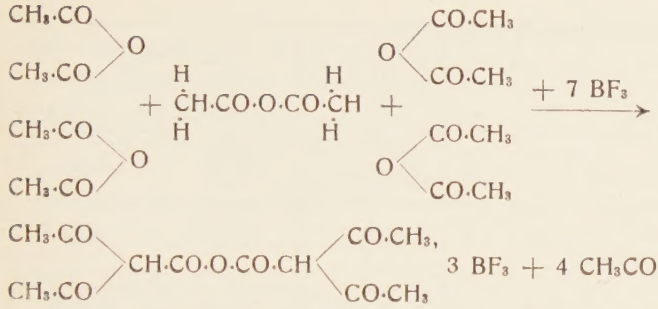
Der Zerfall des Komplexes in Kohlendioxyd und Acetylaceton beim Erwärmen mit Wasser vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Verdächtig war bei dieser Formulierung, daß die erzielbare Ausbeute an Acetylaceton die nach dieser Reaktionsgleichung berechnete nicht unerheblich übertraf.

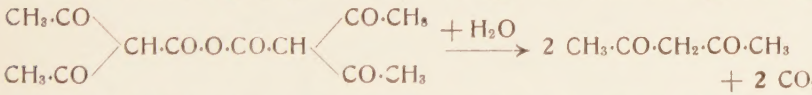
Die von mir fortgeführte Untersuchung hat dann auch ergeben, daß die von *Maier-Hüser* für die Komplexverbindung aufgestellte Formel nicht ganz richtig ist. Es liegt vielmehr, wie ich feststellte, in der Substanz die Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids, $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$, 3 BF_3, vor, deren Bildung durch folgendes Schema wiederzugeben ist:

[1]) Nieuwland u. Bowlus, Journ. Am. chem. Soc. 53, 3835 (1931).



Mit dieser Formulierung stimmen sämtliche Beobachtungen überein. Entsprechend der obigen Reaktionsgleichung werden für ein Molekül Essigsäureanhydrid 1,4 Moleküle Borfluorid benötigt; aufgenommen werden vom Essigsäureanhydrid 1,3 bis 1,4 Moleküle Borfluorid. Die Ausbeute an der Molekülverbindung betrug im günstigsten Falle (bei Verdünnung des Essigsäureanhydrids mit der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff) 90,6% der nach obiger Gleichung berechneten Menge; die gleichzeitig entstandene Borfluorid-essigsäure wurde in rund 100%iger Ausbeute erhalten.

Bei der Spaltung der Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser entstehen, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



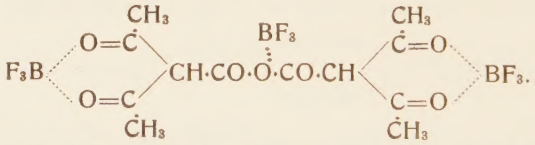
zwei Moleküle Acetylaceton und zwei Moleküle Kohlendioxyd. Die tatsächlich gefundenen Werte entsprechen dieser Gleichung. Essigsäure, die sich nach der *Maier-Hüser*'schen Formulierung bei der Spaltung des Komplexes hätte bilden müssen, wurde nicht beobachtet. Auch eine Prüfung der Spaltungsprodukte auf Aceton, die sowohl mit dem festen wie mit dem flüssigen Anteil des Reaktionsproduktes durchgeführt wurde, verlief negativ, ein Zeichen dafür, daß kein Mono-acetessigsäure-anhydrid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, oder ein gemischtes Anhydrid der Diacetessigsäure und der Monoacetessigsäure, $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, entstanden ist.

In der folgenden Tabelle ist die analytische Begründung der jetzt endgültigen Formulierung der Molekülverbindung und die Widerlegung der *Maier-Hüser*'schen Formulierung übersichtlich zusammengestellt.

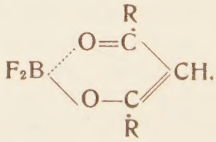
	% C	% H	% F	M. G.	Spaltprodukte beim Erhitzen mit Wasser: % CO_2	% Acetylaceton
Gefunden:	30,59 30,30	3,60 3,31	35,88 35,73	481,7 480,3	18,98 18,57	37,85
Berechnet für: $(CH_3{\cdot}CO)_2CH{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH(CO{\cdot}CH_3)_2, 3BF_3$	30,41	2,98	36,11	473,57	18,58	42,26
Berechnet für: $(CH_3{\cdot}CO)_2CH{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3, 2BF_3$	29,84	3,13	35,44	321,72	13,66	31,10

Die Molekülverbindung verbraucht in Eisessiglösung zwei Atome Brom, sie liegt demnach wahrscheinlich in der Mono-Enolform vor:

Die drei Borfluoridmoleküle sind wahrscheinlich so zu verteilen, daß zwei auf die Diketogruppen und eins auf die Säureanhydrid gruppe kommt:



Jedenfalls sind sowohl Borfluoridverbindungen von β-Diketonen (Benzoylaceton, Acetylaceton) sowie von Säureanhydriden (z. B. Bernsteinsäureanhydrid [1]) bekannt. Allerdings sind die in der Literatur [2]) beschriebenen Molekülverbindungen der β-Diketone um ein Molekül Flußsäure ärmer und entsprechen der Formel:

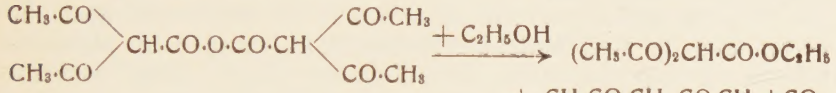


Ich vermochte jedoch nachzuweisen, daß diese Verbindungen erst sekundär aus den allerdings recht unstabilen, aber doch isolierbaren normalen Borfluoridverbindungen der β-Diketone durch Flußsäureabspaltung entstehen.

Nicht ganz aufgeklärt wurde das Verhalten der Molekülverbindungen gegenüber Alkohol und Anilin. Beim

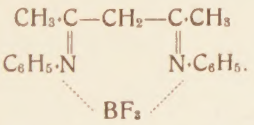
[1]) H. Maier-Hüser (l. c.)
[2]) Morgan u. Tunstall; Chem. Soc. London **125**, 2, 1963 (1924).

Erwärmen mit Alkohol werden ebenso wie beim Erwärmen mit Wasser, quantitativ zwei Moleküle Kohlendioxyd abgespalten. Als Spaltprodukt konnte nur Acetylaceton nachgewiesen werden. Der erwartete Diacetessigester, der sich nach folgender Reaktionsgleichung hätte bilden können



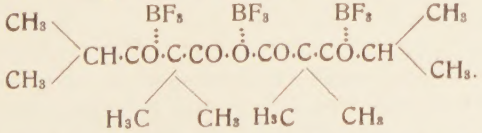
konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso wurde vergeblich auf eventuell entstandenen Kohlensäureester gefahndet. Das Auftreten von zwei Molekülen Kohlendioxyd bei der Spaltung der Molekülverbindung mit Alkohol läßt sich in einfacher Weise nicht formulieren. Der Reaktionsverlauf ist daher zunächt unerklärt geblieben.

Auch beim Behandeln mit Anilin im Ueberschuß spaltet die Molekülverbindung schon in der Kälte Kohlendioxyd ab. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in verd. Essigsäure erhält man eine außerordentlich stabile, selbst heim Kochen mit Natronlauge nicht zerlegbare Borfluoridverbindung, welche vielleicht als die Borfluoridverbindung des Acetylaceton-dianils von folgender Formel aufzufassen ist:



Beim Erhitzen mit konz. Natriumacetatlösung auf 200° zerfällt die Verbindung unter Abspaltung von Anilin. Da jedoch die Analysenergebnisse auf obige Formel nicht gut stimmen und sie sich nicht aus Acetylaceton und Borfluorid-anilin aufbauen läßt, bleibt die Konstitution dieser Verbindung unsicher.

Die vorstehend beschriebene Reaktion habe ich dann auf Propionsäureanhydrid sowie das Normal- und Isobuttersäureanhydrid ausgedehnt. Nur beim Iso-Buttersäureanhydrid entsteht eine kristallinische Borfluoridverbindung. Sie erwies sich auf Grund der Analysen und ihrer Eigenschaften als Borfluoridverbindung des Isobutyryl-isobuttersäureanhydrids von folgender Formel:

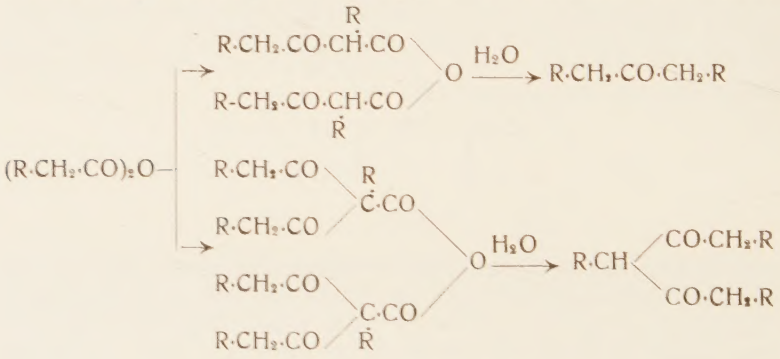


Im Gegensatz zur Borfluoridverbindung des Diacetessigsäureanhydrids ist die vorliegende Molekülverbindung außerordentlich hygroskopisch und unbeständig, raucht an der Luft und zersetzt

sich leicht unter Abgabe von Borfluorid und Flußsäure. Die Verteilung der Borfluorid-Moleküle in der oben gegebenen Formulierung stützt sich auf die Beobachtung, daß auch das Di-isopropylketon eine Borfluoridverbindung von der Zusammensetzung $2(C_3H_7)_2CO$, BF_3 liefert.

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Molekülverbindung in zwei Moleküle Kohlendioxyd und zwei Moleküle Di-isopropylketon, das auf diesem Wege in einer Ausbeute von 82% der Theorie gewonnen wurde.

Propion- und n-Butter-säureanhydrid liefern beim Einleiten von Borfluorid keine kristallinische Molekülverbindung. Zersetzt man das entstandene ölige Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Wasser, so erhält man in beiden Fällen ein Gemisch eines Monoketons mit einem β-Diketon, ein Zeichen dafür, daß bei der Einwirkung von Borfluorid auf die genannten Anhydride die Borfluoridverbindungen von Mono- und Diacylfettsäure-anhydriden nebeneinander entstehen.



(R=CH_3 oder C_2H_5.)

Mit steigendem Molekulargewicht des Säureanhydrids nimmt, wie die folgende Tabelle erkennen läßt, die Ausbeute an Diacyl-fettsäure-anhydriden zugunsten der Mono-acyl-fettsäure-anhydride ab.

	Ausbeute in % an:	
	Monoketon	Diketon
Essigsäureanhydrid	0	90,6
Propionsäureanhydrid	24,4	11,2
n-Buttersäureanhydrid	66	6,2

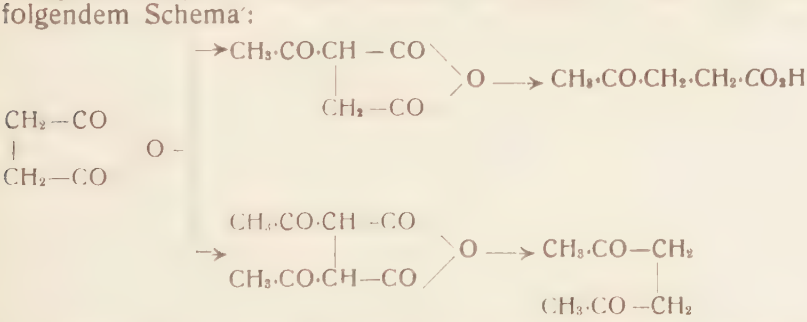
Neben den Mono- und Diketonen entstehen bei der Spaltung der Säureanhydrid-komplexe mit Wasser in geringer Menge höher siedende Produkte, die auf Grund ihrer Zusammensetzung vielleicht als Triketone der allgemeinen Formel

$R{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH(R){\cdot}CO{\cdot}CH(R){\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}R$ oder $(R{\cdot}CH_2{\cdot}CO)_3C{\cdot}R$
($R{=}CH_3$ oder C_2H_5)

aufzufassen sind. Mit der ersten Formulierung stimmt allerdings die Unlöslichkeit der Verbindungen in Alkalien, ihre Unfähigkeit zur Bildung eines Kupfersalzes sowie das Ausbleiben einer Eisenchloridreaktion nicht überein. Beim Schmelzen mit Aetzkali werden sie unter Bildung von Monoketonen (Di-äthyl-, Di-normal-propylketon und Di-isopropyl-keton) und den entsprechenden Fettsäuren gespalten. Eine einwandfreie Konstitutionsermittlung war, angesichts der geringen Menge, in der die Nebenprodukte auftreten, nicht möglich.

Chloressigsäure- und Phenylessigsäure-anhydrid geben mit Borfluorid lediglich Molekülverbindungen, die beim Zerlegen mit Wasser die entsprechenden Säuren ohne Bildung von Ketonen oder Diketonen zurückliefern. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß, wie durch die Untersuchungen von *Pannwitz*[1]) gezeigt wurde, die Neigung der Monochloressigsäure und der Phenylessigsäure zur Bildung von Borfluoridverbindungen erheblich geringer ist, als bei den einfachen Fettsäuren.

Auch aus einem Gemisch von Bernsteinsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid konnte mittels Borfluorid weder das nach folgendem Schema:



erwartete Acetonylaceton, noch Lävulinsäure erhalten werden.

Die vorstehend beschriebene Reaktion gleicht in vieler Hinsicht der von *Hamonet*[2]), bzw. *Combes*[3]) beobachteten Bildung von Mono- und Diacylfettsäurechloriden bei der Einwirkung von Eisenchlorid bzw. Aluminiumchlorid auf Fettsäurechloride. Hierbei wurden bei Verwendung von Acetylchlorid die beiden folgenden Molekülverbindungen erhalten: $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}Cl$, $FeCl_3$ und $(CH_3{\cdot}CO)_2CH{\cdot}CO{\cdot}Cl$, $AlCl_3$. Beim Behandeln mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Aceton bzw. Acetylaceton, Kohlendioxyd

[1]) W. Pannwitz; Dissert. Marburg 1933.
[2]) Hamonet, Bull. [2] 50, 355; [3] 2, 334.
[3]) Combes, Ann. chim. phys. VI. 12, 207 (1887), s. a. Gustavson, J. pr. Ch. [2] 37, 108 (1888).

und Chlorwasserstoff. Die Reaktion konnte auch auf die homologen Säurechloride ausgedehnt werden; nur das Iso-buttersäurechlorid reagiert mit Eisenchlorid ganz anormal unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, Harzen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Die weitere Untersuchung hat dann ergeben, daß eine weitgehende Parallele zwischen der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion und der mit Hilfe von Borfluorid und Säureanhydriden erreichbaren Synthese von Ketonen besteht.

Schon *Maier-Hüser* hatte gezeigt, daß das Anisol mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid recht glatt unter Bildung von p-Methoxyacetophenon reagiert:

$$CH_3{\cdot}O{\cdot}C_6H_5 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} CH_3{\cdot}O[1]{\cdot}C_6H_4[4]CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH,BF_3.$$

Wie ich feststellte, ragieren in analoger Weise Benzol und Toluol mit Borfluorid und Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetophenon bzw. p-Methylacetophenon:

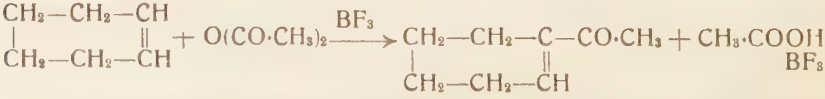
$$C_6H_6 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} C_6H_5{\cdot}COCH_3 + CH_3{\cdot}COOH,\ BF_3,$$

$$CH_3{\cdot}C_6H_5 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} CH_3\,[1]{\cdot}C_6H_4[4]CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH,\ BF_3.$$

Die Reaktion wird durch den Eintritt der Methylgruppe in den Benzolkern ganz bedeutend erleichtert; während die Ausbeute an Acetophenon nur 13,7% beträgt, steigt sie beim p-Methylacetophenon auf 70,9% an. Ein Versuch, die kondensierende Wirkung des Borfluorids durch Zusatz von Flußsäure zu verstärken, ähnlich wie die Wirksamkeit des Aluminiumchlorids durch Salzsäure erhöht wird, führte nicht zum Ziel; eine Ausbeuteerhöhung fand nicht statt.

Ueberraschenderweise ließ sich das Dimethylanilin nicht mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid kondensieren. Dieses negative Ergebnis hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das Dimethylanilin mit Borfluorid eine recht beständige Molekülverbindung, $(CH_3)_2N{\cdot}C_6H_5,\ BF_3$, liefert.

Dagegen läßt sich das Cyclohexen mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid zu Tetrahydroacetophenon kondensieren:



Die Ausbeute beträgt 27% der Theorie, ist also nicht besser als bei der Darstellung[1]) dieser Verbindung aus Cyclohexen und Acetylchlorid unter Verwendung von Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel.

[1]) Darzens, C. r, **150**, 709; s. a. Wieland, Bettag, B. **55**, 2246 (1922).

Hinausgehend über die mit Aluminiumchlorid und ähnlichen Metallchloriden erzielbaren Reaktionen lassen sich mit Hilfe von Borfluorid Synthesen von β-Diketonen durch Einwirkung von Borfluorid auf Gemische von Monoketonen und Säureanhydriden durchführen. Die Reaktion verläuft ganz allgemein nach folgender Gleichung:

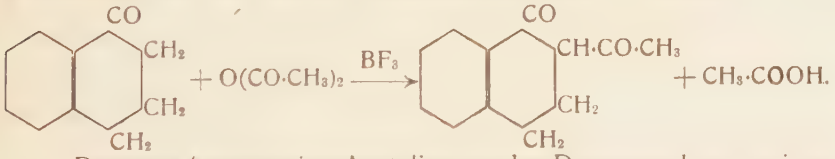
$$R{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} R{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH,\ BF_3.$$

So erhielt ich aus Acetophenon und Essigsäureanhydrid Benzoylaceton in einer Ausbeute von 83% der Theorie:

$$C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH.$$

Es ist dies die zur Zeit wohl bequemste Methode zur Bereitung dieser Verbindung. Benzoesäureanhydrid und Acetophenon reagieren nicht in gleichartiger Weise unter Bildung von Dibenzoylmethan; auch bei Verwendung von Benzoesäure-essigsäureanhydrid kann die Synthese dieser Verbindung nicht erzwungen werden.

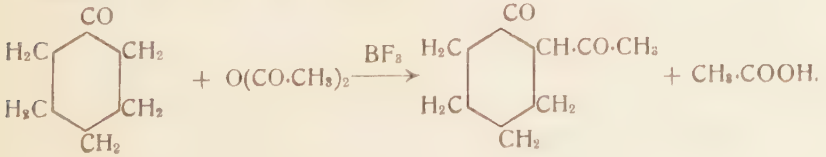
Ebenso wie das Acetophenon reagiert das α-Tetralon mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid unter Bildung von β-Acetyl-α-tetralon (Ausbeute 83% der Theorie):



Dagegen konnte eine Acetylierung des Desoxybenzoins auf diesem Wege nicht erreicht werden. Das Borfluorid wirkt vielmehr in diesem Falle wasserabspaltend auf das Desoxybenzoin ein unter Bildung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-buten-(2)-on-(1):

$$\begin{matrix} C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5 \\ C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{BF_3} \begin{matrix} C_6H_5{\cdot}C{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5{\cdot}C{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Auch mit aliphatischen und alicyclischen Ketonen läßt sich die Synthese von β-Diketonen mit gutem Erfolge durchführen. So erhält man aus Cyclohexanon und Essigsäureanhydrid das 2-Acetyl-cyclohexanon-(1) in einer Ausbeute von 56% der Theorie:



Aus Diäthylketon entsteht in 62,5 %-iger Ausbeute das 3-Methyl-[-propionyl-]-aceton:

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}\underset{|}{C}H_2 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}\underset{|}{C}H{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH.$$

Schließlich kondensiert sich auch das Aceton mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise zum Acetylaceton:

$$CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + O(CO{\cdot}CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH,\ BF_3.$$

Da schon, wie oben beschrieben, das Essigsäureanhydrid allein beim Behandeln mit Borfluorid und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser Acetylaceton liefert, konnte das Eintreten dieser Reaktion nur dadurch bewiesen werden, daß die Ausbeute an Acetylaceton bei einem Essigsäureanhydrid-Aceton-Gemisch um etwa 30 % größer ist, als sich aus der angewandten Essigsäureanhydridmenge allein berechnet.

Daß sich die Diketon-Synthese auch bei ungesättigten Ketonen durchführen läßt, wurde beim Benzalaceton gezeigt. Dasselbe liefert, mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid kondensiert, das bereits von *Lampe* und *Milobedzka* [1]) beschriebene ω-Benzalacetylaceton:

$$C_6H_5{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \xrightarrow{BF_3} C_6H_5{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + CH_3{\cdot}COOH.$$

Die Ausbeute beträgt hier allerdings nur 22,3 % der Theorie, da der größte Teil des Ausgangsmaterials infolge von Polymerisation verharzt wird. Auch ist es in diesem Falle erforderlich, ein völlig flußsäurefreies Borfluorid zu verwenden, da die polymerisierende Wirkung des Borfluorids durch Gegenwart von Flußsäure verstärkt wird.

Beim Mesityloxyd, das als Vertreter eines aliphatischen ungesättigten Ketons untersucht wurde, ist die polymerisierende Wirkung des Borfluorides so groß, daß das zu erwartende β-Diketon nicht isoliert werden konnte.

Durch die vorstehenden Versuche ist gezeigt worden, daß man auch mit Hilfe von Borfluorid eine Reihe von Synthesen ausführen kann, welche den *Friedel-Crafts*'schen Ketonsynthesen entsprechen, nur werden in diesem Falle im Verlauf der Reaktion nicht Halogenwasserstoffsäuren, sondern die Borfluoridverbindungen organischer Säuren abgespalten. Da die durch die Synthese entstehenden Ketone bzw. β-Diketone stabilere Borfluoridverbindungen bilden als die Ausgangsprodukte, ist, ebenso wie bei den entsprechenden Aluminiumchlorid-Synthesen, die Verwendung äquivalenter Mengen Borfluorid erforderlich. Eine technische Durchführung dieser Synthesen ist daher, trotz des glatten Verlaufs mancher dieser Reaktionen, nicht aussichtsreich.

[1]) Lampe u. Milobedzka: B. **46**, 2238 (1913).

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von Borfluorid auf Säureanhydride.

1. Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid.
   a. Diacetessigsäureanhydrid-borfluorid.
   b. Spaltung der Molekülverbindung mit Wasser.
   c. Einwirkung von Anilin auf die Molekülverbindung.
2. Einwirkung von Borfluorid auf Propionsäureanhydrid.
3. Einwirkung von Borfluorid auf n-Buttersäureanhydrid.
4. Einwirkung von Borfluorid auf iso-Buttersäureanhydrid.
   a. Isolierung der Molekülverbindung.
   b. Darstellung von Isobutyron.
5. Einwirkung von Borfluorid auf Chloressigsäureanhydrid.
6. Einwirkung von Borfluorid auf Phenylessigsäureanhydrid.

II. Synthesen von Ketonen durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit Essigsäureanhydrid mittels Borfluorid.

1. Darstellung von Acetophenon aus Benzol und Essigsäureanhydrid.
2. Darstellung von p-Methylacetophenon aus Toluol und Essigsäureanhydrid.
3. Darstellung von Tetrahydroacetophenon aus Cyclohexen und Essigsäureanhydrid.
4. Einwirkung von Borfluorid auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Essigsäureanhydrid.

III. Synthesen von β-Diketonen durch Kondensation von Ketonen mit Essigsäureanhydrid mittels Borfluorid.

1. Darstellung von Benzoylaceton aus Acetophenon und Essigsäureanhydrid.
2. Darstellung von 2-Acetyl-1-tetralon aus α-Tetralon und Essigsäureanhydrid.
3. Darstellung von 2-Acetyl-cyclohexanon aus Cyclohexanon und Essigsäureanhydrid.
4. Darstellung von 3-Methyl-[-propionyl-]-aceton aus Diäthylketon und Essigsäureanhydrid.
5. Darstellung von Acetylaceton aus Aceton und Essigsäureanhydrid.
6. Darstellung von ω-Benzal-acetyl-aceton aus Benzalaceton und Essigsäureanhydrid.
7. Darstellung von 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-buten(2)-on-(1) aus Desoxybenzoin und Essigsäureanhydrid.
8. Anhang.
   a. Molekülverbindung aus Benzoylaceton und Borfluorid.
   b. Molekülverbindung aus Isobutyron und Borfluorid.

Darstellung des Borfluorids.

Die Darstellung des Borfluorids erfolgte in der von *Pannwitz*[1]) näher beschriebenen Weise. Um die Bildung von Flußsäure, die sich nie ganz vermeiden läßt, herabzudrücken, ist es zweckmäßig, das fein pulverisierte Bortrioxyd in der konz. Schwefelsäure zunächst unter Erwärmen zu lösen und nach dem Erkalten das Kaliumborfluorid zuzugeben. Auch so ist das Borfluorid zu Beginn der Entwicklung stets flußsäurehaltig. Bei empfindlichen Substanzen, bei denen es auf Verwendung von möglichst flußsäurefreiem Borfluorid ankommt, läßt man den ersten Teil des Borfluorids entweichen, bzw. verwendet ihn für andere Zwecke. Aus 450 g Kaliumborfluorid, 75 g Bortrioxyd und 1000 ccm konz. Schwefelsäure wurden 275—295 g Borfluorid erhalten, theoretisch 323 g.

Zur Analyse der Borfluoridverbindungen.

Die Verbrennungen erfolgten in einem mit Bleichromat und Kupferoxyd gefüllten Rohr, wobei die Substanz mit gepulvertem Bleichchromat überschichtet wurde. Im übrigen wurde nach den Angaben von *Pannwitz* (1. c.) verfahren.

Das Fluor wurde nach der Methode von *Stark*[2]) als Bleichlorofluorid (PbFCl) bestimmt; auch hier folgte ich den Angaben von *Pannwitz* mit der Abweichung, daß die nach dem Aufschluß der Borfluoridverdindung mit Natronlauge erhaltene alkalische Lösung mit Salpetersäure unter Verwendung von Methylrot schwach angesäuert wurde.

I. Einwirkung von Borfluorid auf Säureanhydride.

1. Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid.

a. Diacetessigsäureanhydrid-borfluorid.

In 102 g Essigsäureanhydrid (1 Mol) wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 93 g Borfluorid, entsprechend 1,37 Mol. aufgenommen wurden. Schon während des Einleitens scheidet sich die Borfluoridverbindung kristallinisch ab. Nach dem Stehen über Nacht wurden die Kristalle von dem orange gefärbten Oel auf einer Glassinternutsche abgesogen und durch Waschen mit Aether von der Mutterlauge befreit. Es wurden 62 g der rein weißen Borfluorid-

[1]) Pannwitz, Dissert. Marburg 1933.
[2]) G. Stark; Z. f. anorg. Chemie **70**, 173 (1911).

verbindung des Diacetessigsäureanhydrids vom F. 194°—195° (unter Zersetzung) erhalten.

Das Filtrat und der Waschäther wurden für sich gesondert destilliert. Aus dem Filtrat wurden 45,2 g Borfluorid-essigsäure von der Zusammensetzung $2\,CH_3{\cdot}COOH, BF_3$ und dem $Kp._{11}$ 62° erhalten. Aus dem Waschäther wurden noch 31 g Borfluorid-essigsäure gewonnen, welche allerdings mit Borfluorid-ätherat verunreinigt sind, da sich das überschüssige Borfluorid mit dem Aether zu Borfluorid-ätherat vereinigt, das unter 11 mm bei 42° siedet und infolgedessen von der Borfluorid-essigsäure durch Destillation nicht vollständig zu trennen ist. Eine genaue Ausbeutebestimmung an Borfluorid-essigsäure ist also auf diesem Wege nicht möglich. Aus den Destillationsrückständen des Filtrats und des Waschäthers wurden noch insgesamt 13 g der Borfluorid-verbindung des Diacetessigsäureanhydrids erhalten, sodaß die Gesamtausbeute an dieser Verbindung 75 g beträgt, was 79,2% der Theorie entspricht.

Um eine quantitative Bestimmung der bei der Reaktion entstehenden Borfluorid-essigsäure durchführen zu können, wurde zunächst versucht, die Reaktion in Nitrobenzol auszuführen bzw. die Molekülverbindung mit Nitrobenzol auszuwaschen, da die Borfluorid-essigsäure in Nitrobenzol löslich ist. Es ergab sich jedoch, daß die Borfluorid-essigsäure vom Nitrobenzol, trotz ihres um 24° bei 11 mm niedriger liegenden Siedepunktes nicht zu trennen ist, da das Gemisch einen Minimumsiedepunkt besitzt. Es wurde daher noch ein Versuch in Tetrachlorkohlenstoffverdünnung durchgeführt, wobei allerdings der Nachteil besteht, daß die Borfluorid-essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff nicht löslich ist. Ein geeignetes Lösungsmittel für Borfluorid-essigsäure konnte nicht gefunden werden.

51 g Essigsäureanhydrid (0,5 Mol) wurden mit 255 g Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und unter Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Aufgenommen wurden 42 g Borfluorid gleich 0,62 Mol. Das Reaktionsgemisch trennt sich beim Einleiten in zwei Schichten. Die kristallinisch abgeschiedene Molekülverbindung wurde abgesogen, zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff und dann mit Aether gewaschen, wobei der Waschäther getrennt aufgefangen wurde. Erhalten wurden 37 g Molekülverbindung vom F. 193°—194°. Durch getrennte Destillation des Filtrats und des Waschäthers wurden insgesamt 19,45 g Borfluorid-essigsäure erhalten, was einer Ausbeute von 103,5% entspricht. Auch hier ist die Ausbeute zweifellos zu hoch, da auch unter diesen Bedingungen etwas Borfluorid-ätherat enstanden war. Aus den Destillationsrückständen wurden noch 5,9 g der kristallinischen Molekülverbindung erhalten, sodaß die Gesamtausbeute an Borfluoridverbindung 42,9 g gleich 90,64% der Theorie beträgt.

Der Beschreibung der Substanz durch *Maier-Hüser* ist nur wenig hinzuzufügen; außer in den dort angegebenen Lösungsmitteln löst sich die Molekülverbindung in der Hitze in Eisessig und Nitrobenzol; zum Umkristallisieren eignen sich außer dem dort angegebenen Gemisch von Essigester und Aether noch Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol. Der höchste beobachtete Schmelzpunkt lag bei 195°–196° unter teilweiser Zersetzung.

0,1020 g Subst.: 0,1144 g CO_2, 0,0328 g H_2O. — 0,11 70 g Subst.: 0,1300 g CO_2, 0,0346 g H_2O. — 0,1360 g Subst.: 0,6692 g PbFCl.-O, 1336 g Subst.: 0,6602 g PbFCl.

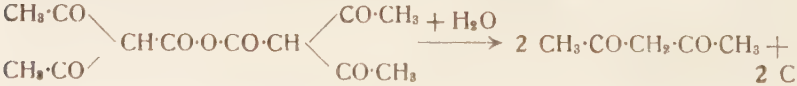
$C_{12}H_{14}O_7B_3F_9$ (473,57)
Ber.: C 30,41 H 2,98 F 36,11
Gef.: „ 30,59, 30,30. „ 3,60, 3,31. „ 35,73, 35,88.

Molekulargewichtsbestimmung:
I. 20,944 g Eisessig + 0,0776 g Subst. ergaben $\Delta = 0{,}030°$, dazu 0,0960 g Subst., zusammen 0,1736 g Subst., ergaben $\Delta = 0{,}074°$.
II. 20,944 g Eisessig + 0,1496 g Subst. ergaben $\Delta = 0{,}058°$.
MG Ber. 473,6 Gef. 482, 437, 480.

Bromtitration (in Eisessig).
0,9886 g bezw. 1,0286 g Subst. verbrauchten 2,1 bezw. 2,2 ccm Bromlösung (in 1 ccm Eisessig 0,15 g Brom) = 2,36 bezw. 2,38 Atome Brom.

b. Spaltung der Molekülverbindung.

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zerfällt die Borfluoridverbindung des Diacetessigsäureanhydrids in Kohlendioxyd und Acetylaceton entsprechend der Gleichung:

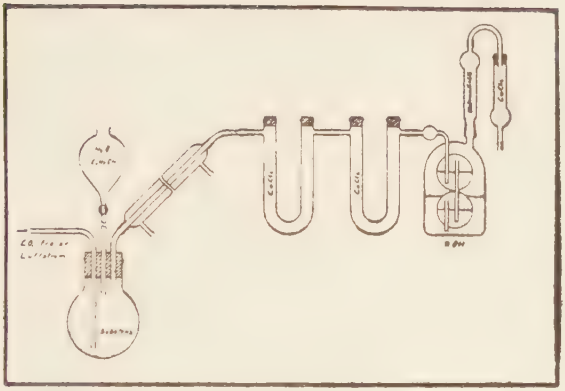


1. Quantitative Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds.

Die quantitative Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds wurde in der auf S. 19 skizzierten Apparatur ausgeführt.

Nach dem Einwägen der Substanz wurde das Wasser bzw. der Alkohol (30—40 ccm) zugegeben und unter Durchleiten eines Kohlendioxyd-freien Luftstromes schwach erwärmt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet war. Zum Schluß wurde einmal aufgekocht und im Kohlendioxyd-freien Luftstrom erkalten lassen.

Spaltung mit Wasser:
0,3824 bzw, 0,5106 g Subst.: 0,0726 bzw. 0,0948 g CO_2.
Ber. CO_2: 18,58 . Gef. CO_2: 18,98; 18,57.



Spaltung mit Alkohol:

0,3420 bzw. 0,4472 g Subst.: 0,0626 bzw. 0,0786 g CO_2.
Ber. CO_2: 18,58 Gef. CO_2: 18,30; 17,57.

2. Quantitative Bestimmung des abgespaltenen Acetylacetons.

10 g Diacetessigsäureanhydrid-borfluorid wurden mit 100 ccm Wasser unter Rückfluß bis zur vollständigen Zersetzung gekocht, und das entstandene Acetylaceton mit Wasserdampf abdestilliert, bis ein Tropfen des Destillats mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab; dann wurde mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt, mit Natriumacetat abgestumpft und 6 Stunden stehen gelassen. Das ausgefallene Kupfersalz des Acetylacetons wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Erhalten wurden 4,255 g Kupfersalz entsprechend 3,254 g Acetylaceton. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, mineralsauer gemacht und 300 ccm abdestilliert. Dieses Destillat wurde mit einer Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin versetzt und das ausgefallene Mono-p-nitrophenylhydrazon des Acetylacetons[1]) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Erhalten 1,25 g entsprechend 0,532 g Acetylaceton. Aus 10 g Diacetessigsäureanhydrid-borfluorid wurden demnach erhalten 3,786 g Acetylaceton gleich 89,6% der Theorie. Für alle anderen möglichen Formulierungen errechnet sich eine Ausbeute von weit über 100%.

3. Prüfung der Spaltungsprodukte auf Essigsäure und Aceton.

a) Prüfung auf Essigsäure.

40 g der Molekülverbindung wurden unter Rückfluß mit

[1]) Das p-Nitrophenylhydrazon des Acetylacetons ist noch nicht beschrieben. Es ist aus den Komponenten in der üblichen Weise leicht darzustellen. Die Substanz besteht aus schönen, kräftig gelb gefärbten Kristallnadeln vom F. 103° (aus Amylalkohol). 0,0254 g Subst.: 4,00 ccm N_2 (20°, 744 mm). $C_{11}H_{13}O_3N_3$ Ber.: N 17,87; Gef.: N 17,81.

150 ccm einer gesättigten Kaliumfluoridlösung gekocht, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet war. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank wurde von ausgeschiedenem Kaliumborfluorid abgesogen und das Filtrat bei 60° im Vaccum abdestilliert. Das Destillat wurde mit überschüssigem, frischgefälltem Silberkarbonat auf dem Wasserbad erwärmt, bis dis Kohlendioxydentwicklung beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und das Filtrat im Dunkeln zur Kristallisation stehengelassen. Da sich selbst nach längerem Stehen keine Kristalle abschieden, wurde die Lösung unter Lichtabschluß bis zur Trockene im Vacuum eingedampft. Der schwarze Rückstand wurde mit 5 ccm kochendem Wasser ausgelaugt und das Filtrat zur Kristallisation aufgestellt. Nach einer Woche waren noch keine Kristalle von Silberacetat ausgeschieden, sodaß also keine Essigsäure bei der Spaltung des Komplexes entstanden ist.

b) Prüfung auf Aceton.

1. 40 g der Molekülverbindung wurden mit einer Lösung von 68 g krist. Natriumacetat in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab. Mit überschüssiger Kupferacetatlösung wurde die Hauptmenge des Acetylacetons herausgefällt und vom Filtrat 7 Proben von je 2 ccm abdestilliert. In sämtlichen Fraktionen wurde mit salzs. p-Nitrophenylhydrazin nur das Mono-p-nitrophenylhydrazon des Acetylacetons vom F. 103° erhalten. Von dem bei 150° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des Acetons war nichts zu finden.

2. 55 g des bei der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäureanhydrid entstehenden flüssigen Nebenproduktes wurden mit einer Lösung von 102 g krist. Natriumacetat in 250 ccm Wasser unter Eiskühlung zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat zweimal unter Verwendung eines Glaskugelaufsatzes fraktioniert. Die ersten abdestillierten 200 ccm gaben beim zweitem Male 50 ccm Destillat. Von diesen 50 ccm wurden wiederum sieben Portionen zu je 1 ccm abdestilliert. Alle sieben Destillate gaben mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin nur das Hydrazon des Acetylacetons in fast reiner Form. (F. 99°). Auch in diesem Falle konnte kein Aceton-p-nitrophenylhydrazon gefunden werden.

c. Einwirkung von Anilin auf die Molekülverbindung.

12 g der Molekülverbindung wurden in 30 ccm Anilin eingetragen und im Oelbad rasch auf 175° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde in 250 ccm 50%-ige Essigsäure eingegossen und die abgeschiedenen Kristalle nach einiger Zeit abgesogen. Durch Umkristallisieren aus

96 %-igem Alkohol erhält man farblose Kristallnadeln von F. 204°. Ausbeute 3,03 g. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, wenig in Tetrachlorkohlenstoff; beim Kochen mit Natronlauge wird sie nicht verändert, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure spaltet sie Flußsäure ab; aus konz. Salzsäure läßt sie sich unverändert umkristallisieren. Der Körper destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt.

0,1458 bezw. 0,1382 g Subst.: 0,3690 bezw. 0,3512 g CO_2. 0,0912 bezw. 0,0880 g H_2O — 0,0382 bezw. 0,0592 g Subst.: 2,90 bezw. 4,35 ccm N_2 (21°, 752 mm bezw. 22°, 754 mm).

Gef.: C 69,03, 69,31; H. 7,00, 7,12; N 8,65, 8,36.

Für die Borfluoridverbindung des Acetylaceton-di-anils berechnen sich folgende Werte:

$C_{17}H_{18}N_2BF_3$ (MG 317,98).

Ber.: C 64,15; H 5,70; N 8,81.

Zur Spaltung der Verbindung wurde 1 g mit einer Lösung von 10 g krist. Natriumacetat in 20 ccm Wasser 2 Std. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das entstandene braune Oel wurde nach Zusatz von 10 g Aetzkali mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat ausgeäthert, der Aether über Aetzkali getrocknet und abgedampft. Der Rückstand erwies sich durch seinen Kp. 184° als reines Anilin; erhalten 0,4 g. Acetylaceton konnte in dem wäßrigen Destillat durch die Eisenchloridreaktion nicht nachgewiesen werden.

2. Einwirkung von Borfluorid auf Propionsäureanhydrid.

65 g Propionsäureanhydrid (0,5 Mol) (Kp_{16}: 56°—58°) wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 44 g Borfluorid (0,64 Mol) aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt ist ein viskoses, dunkelbraunes Oel, das auch in Eiskochsalzmischung nicht erstarrt. Es wurde mit einer Lösung von 136 g krist. Natriumacetat (1 Mol) in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Das Destillat und der Rückstand wurden ausgeäthert, der Aether mit Bicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil lieferte beim Fraktionieren 7 g Diäthylketon gleich 24,4% der Theorie vom Kp. 101°—102°. Schmelzpunkt des Semicarbazons 137°—138°. (In der Literatur[1]) wird der Kp. 101—101,5° und der Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 138° angegeben).

Der nach dem Abdestillieren des Diäthylketons verbleibende Rückstand lieferte 2,58 g rohes as-Dipropionyläthan, $(C_2H_5{\cdot}CO)_2CH{\cdot}CH_3$ vom $Kp._{15}$ 74°—134°. Bei nochmaliger Destillation siedete die Hauptmenge bei 95°—100° unt. 10 mm. Die Ausbeute an Diketon

[1]) Henderson, Henderson, Heilbron; B. **47**, 887 (1914), Semicarbazon: Michael; Am. Soc. **41**, 417 (1919).

betrug im günstigsten Falle 11,2 % der Theorie. Mit Eisenchlorid liefert das Diketon eine intensiv rote Färbung. Durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferlösung[1]) wurde ein graugrünes Kupfersalz gewonnen, das aus einer Mischung von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, bei 172° – 174° schmilzt. Beim Erhitzen im Vacuum sublimiert das Kupfersalz unter Bildung von graugrünen, moosartigen Kristallen. Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz mit Oxalsäure überschichtet und vorsichtig verglüht.

0,0978 g Subst.: 0,1964 g CO_2, 0,0674 g H_2O. — 0,1190 g Subst.: 0,0278 g CuO.

$C_{16}H_{26}O_4Cu$ (345,78).

Ber.: C 55,53, H 7,60, Cu 18,38,

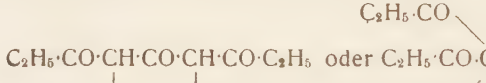
Gef.: „ 54,77, „ 7,71, „ 18,66.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte bei der Destillation 1,3 g eines gelbbraun gefärbten Oeles vom Kp_2: 130° – 140°. Es ist unlöslich in Alkalien und gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine Farbreaktion.

0,0994 g bezw. 0,1468 g Subst.: 0,2572 bezw. 0,3776 g CO_2; 0,0854 g bezw. 0,1192 g H_2O.

Gef.: C 70,57, 70,15; H 9,61, 9,09.

Es scheint also in der Substanz ein Triketon vorzuliegen, dem eine der beiden Formeln:



mit dem Mol.-Gew. 198,14 und den Werten für C: 66,62 und H: 9,15 zukommt; wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Alkalien ist die zweite Formulierung wahrscheinlicher. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird die Substanz in Diäthylketon (Schmelzpunkt des Semicarbazons 138°) und Propionsäure (?) gespalten.

3. Einwirkung von Borfluorid auf Buttersäureanhydrid.

79 g n-Buttersäureanhydrid (0,5 Mol) (Kp_{10}: 86°—88°) wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 40 g (0,59 Mol) Borfluorid aufgenommen wurden. Das dickflüssige, dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde, nachdem es nach eintägigem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte, mit einer Lösung von 102 g krist. Natriumacetat (0,75 Mol) in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil lieferte bei der fraktionierten Destillation 25 g Di-n-propylketon vom Kp. 142°-143°, entsprechend 65,8 % der Theorie. Schmelzpunkt des Semicarbazons

[1]) Claisen u. Ehrhard; B. 22, 1009 (1889).

132°. (Literaturangaben: Kp. 143,5°[1]); Semicarbazon F. 132°[2]).

Der nach dem Abdestillieren des Di-n-propylketons verbleibende Rückstand (2,7 g) siedete bei 100°—108° unt. 10 mm und stellt das 1,1-Dibutyryl-propan, $(C_3H_7{\cdot}CO)_2CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$ dar. Die Ausbeute an Diketon beträgt maximal 6,2% der Theorie. Es liefert mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung und mit ammoniakalischer Kupferlösung ein graugrünes Kupfersalz, das nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther den F. 167°—168° zeigte. Durch Sublimation im Vacuum steigt der Schmelzpunkt auf 171°–172°.

0,1378 bezw. 1788 g Subst.: 0,3124 bezw. 0,4038 g CO_2; 0,1136 bezw. 0,1466 g H_2O.—0,1360 bezw. 0,1320 g Subst.: 0,0260 bezw. 0,0240 g CuO.

$C_{22}H_{38}O_4Cu$(429,87).

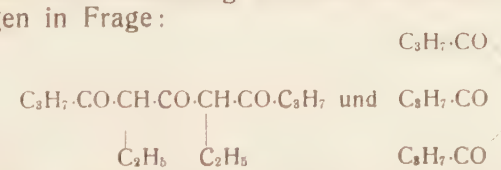
Ber.: C 61,41, H 8,91, Cu 14,79.
Gef.: „ 61,83, „ 9,22, „ 15,27;
„ 61,60, „ 9,17, „ 14,53.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil lieferte bei der Destillation 1,8 g eines gelbbraunen Oeles vom Kp. 168°—180° 10 mm bezw. 184°–192° 17 mm. Die Substanz ist unlöslich in Alkalien und gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine Färbung.

0,1400 bezw. 0,1038 g Subst.: 0,3668 bezw. 0,2762 g CO_2; 0,1282 bezw. 0,0936 g H_2O.

Gef.: C 71,45, 72,57; H 10,24, 10,09.

Für die Verbindung kommen die beiden folgenden Formulierungen in Frage:



Mol.-Gew. 254,21 und für C und H die Werte C: 70,81, H: 10,31. Von den Formulierungen ist die letztere wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien die wahrscheinlichere. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird die Substanz in Di-n-propylketon (Schmp. des Semicarbazons 132°) und n-Buttersäure zerlegt, die als Silbersalz indentifiziert wurde.

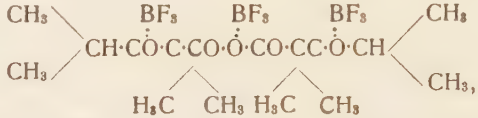
4 Einwirkung von Borfluorid auf Isobuttersäureanhydrid.

a. Isolierung der Molekülverbindung.

9,87 g Isobuttersäureanhydrid (Kp. 178°—182°) wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 5,5 g aufgenommen wurden.

[1]) Beilst. I, 700.
[2]) Staudinger; B. 44, 528; s. a. Beilst. Ergbd. I. 360.

Aus dem dunkelbraunen, öligen Reaktionsprodukt schied sich die Molekülverbindung,



über Nacht beim Stehen im Eisschrank kristallinisch ab. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde auf einer Glassinternutsche abgesaugt, mit Anisol und Borfluorid-ätherat, zum Schluß einmal mit absolutem Aether gewaschen und das noch ätherfeuchte Produkt in den Exsikkator gebracht und über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet. Es bildet farblose Kristalle, die an feuchter Luft rauchen und in wenigen Minuten in ein hellgelbes Oel übergehen. Auch im Vacuumexsikkator hält sich die Substanz nur etwa 2 Stunden lang. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt sie bei 117°—119° unter Zersetzung. Die Analysenzahlen können angesichts der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung naturgemäß nicht ganz genau ausfallen.

0,1600 g Subst.: 0,2176 g CO_2; 0,0610 g H_2O—0,2050 g Subst.: 0,9328 g PbFCl—0,2194 g Subst.: 1,0036 gPbFCl.

$C_{16}H_{26}O_5B_3F_9$ (501,67).

Ber.: C 38,27, H 5,22, F 34,08.

Gef.: „ 37,09, „ 4,26, „ 33,21; 33,04.

In Eisessiglösung nimmt die Molekülverbindung kein Brom auf. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in Isobutyron und Kohlendioxyd; eine quantitativ durchgeführte Zersetzung lieferte folgende Werte:

0,2486 bezw. 0,4544 g Subst.: 0,0408 bezw. 0,0740 g CO_2.

Ber.: CO_2 17,54.

Gef.: „ 16,41; 16,28.

Unter den Zersetzungsprodukten mit Wasser konnte keine Isobuttersäure nachgewiesen werden.

Aus dem Filtrat der Molekülverbindung ließ sich durch Destillation im Vacuum die schon von *Pannwitz* (1. c.) beschriebene Borfluorid-isobuttersäure als farblose Flüssigkeit vom Kp. 68°—70° 15 mm isolieren.

0,0968 g Subst.: 0,2924 g PbFCl.

$C_8H_{16}O_4BF_3$. Ber.: F 23,26.

Gef.: „ 21,93.

b. Darstellung von Isobutyron.

118,6 g Isobuttersäureanhydrid (0,75 Mol) wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt. Aufgenommen wurden 63 g Borfluorid (0,93 Mol). Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von 136 g krist. Natriumacetat (1 Mol) in 300 ccm Wasser

versetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Der mit Dampf flüchtige Anteil lieferte bei der Fraktionierung 46,5 g Di-isopropylketon vom Siedepunkt 123°—124°; Schmelzpunkt des Semicarbazons 153° (Literaturangaben: Kp_{765}. 123°—124°, Semicarabazon F. 153° [1]). Die Ausbeute betrug 81,5% der Theorie.

Aus dem Rückstand der Isobutyron-Destillation wurde 1 g eines hellgelben, bei 115°—135° 10 mm siedenden Oels herausdestilliert, das mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine Rotfärbung zeigte, mit ammoniakalischer Kupferlösung sowie mit Semicarbazidhydrochlorid jedoch kein Kupfersalz bzw. Semicarbazon lieferte. Die Natur dieser Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil lieferte bei der Destillation 0,46 g eines dunkelbraunen Oels, das bei 180°—190° 10 mm siedete. Es entspricht den beim Propionsäure- und Buttersäureanhydrid beschriebenen vermutlichen Triketonen, ist unlöslich in Alkalien, gibt keine Eisenchloridreaktion und zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in Di-iso-propylketon (Schmelzpunkt des Semicarbazons 153°) und Isobuttersäure (durch den Geruch identifiziert).

5. Einwirkung von Borfluorid auf Monochloressigsäureanhydrid.

In eine Auflösung von 17,1 g (0,1 Mol) Monochloressigsäureanhydrid (F. 63°—64°) in 20 ccm Nitrobenzol wurde unter Eiskühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 8 g (0,12 Mol) aufgenommen wurden. Die übliche Aufarbeitung mit Natriumacetatlösung lieferte nur Chloressigsäure zurück. Von einem chlorierten Keton oder Diketon, die sich schon durch den Geruch hätten anzeigen müssen, war nichts zu finden. Ein analoger Versuch, bei dem das mit Borfluorid gesättigte Reaktionsgemisch 65 Tage stehen gelassen wurde, führte zu demselben Ergebnis.

6. Einwirkung von Borfluorid auf Phenylessigsäureanhydrid.

Ein Versuch zur Darstellung des Phenylessigsäureanhydrids durch Erhitzen von Phenylessigsäurechlorid und phenylessigsaurem Natrium führte ausschließlich zum Dibenzylketon [2]). Dagegen ließ sich das Phenylessigsäureanhydrid leicht durch Erwärmen von Phenylessigsäure mit Acetylchlorid gewinnen.

68 g Phenylessigsäure (0,5 Mol) wurden auf dem Wasserbad mit 204 g Acetylchlorid (2,8 Mol) erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Dann wurde das überschüssige Acetylchlorid vorsichtig abdestilliert und der kristallinisch erstarrende Rückstand

[1]) Blaise, Herman; A. ch. [8], 20, 182.
[2]) Hurd, Christ u. Thomas; Am. Soc. 55, 2589 (1933).

durch Kristallisation aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol gereinigt F. 72°—73°.

In 25,41 g (0,1 Mol) geschmolzenes Phenylessigsäureanhydrid wurde unter dauerndem Abkühlen, so, daß die Schmelze stets flüssig blieb, Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 8 g (0,12 Mol) Borfluorid aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde in eine eiskalte Lösung von 40,8 g krist. Natriumacetat in 50 ccm Wasser eingegossen und die nach 14-stündigem Stehen klare, gelbe Lösung ausgeäthert. Die ätherische Lösung enthielt lediglich Phenylessigsäure. Dibenzylketon oder ein Diketon konnten nicht aufgefunden werden.

II. Synthesen von Ketonen durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit Essigsäureanhydrid mittels Borfluorid.

1. Darstellung von Acetophenon aus Benzol und Essigsäureanhydrid.

In 15,6 g Benzol (1 Mol), gemischt mit 40,8 g Essigsäureanhydrid (2 Mol), wurde bei 0° Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 37 g aufgenommen wurden. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 220 g krist. Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingegossen und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat geruchlos und klar war. Der Aetherauszug des Destillats wurde mit Bikarbonatlösung gewaschen und der Aether nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Rückstand ergab bei der Destillation 1,6 g Acetylaceton, Kp_{18}: 39°—60°, Acetophenon, Kp_{18}: 87°—91° (3,3 g = 14% der Theorie), Benzoylaceton Kp_{18}: 130°—140° 0,4 g.

Ein gleichartiger Versuch, bei dem zunächst vor der Sättigung mit Borfluorid 1 g Flußsäure in das Benzol-Essigsäureanhydrid-Gemisch eingeleitet wurde, hatte das folgende Ergebnis:

2,4 g Acetylaceton Kp_{14}: 40°—60°, 1,6 g Acetophenon Kp_{14}: 85°—89° (6,7% der Theorie), 0,2 g Benzoylaceton Kp_{14}: 126°—134°.

2. Darstellung von p-Methylacetophenon aus Toluol und Essigsäureanhydrid.

In ein Gemisch von 9,2 g Toluol (1 Mol) und 20,4 g Essigsäureanhydrid (2 Mol) wurde bei 0° Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 26 g aufgenommen wurden. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es wurden erhalten:

10 Tropfen Acetylaceton Kp_{14}: 46°—70°, 9,5 g p-Methyl-acetophenon Kp_{14}: 110°—135° (Hauptsiedepunkt 113°—117°/14mm) = 70,3% der Theorie, 1,91 g p-Methylbenzoyl-aceton Kp_{14}: 135°—150°. Die nochmalige Destillation des p-Methyl-benzoylacetons ergab ein reines Produkt vom Kp_{13}: 155°—156°.

0,1864 g Subst.: 0,5114 g CO_2, 0,1158 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$, Ber.: C 74,96, H 6,87.
Gef.: „ 74,82, „ 6,95.

Das Diketon gibt eine blaustichig-rote Eisenchlorid-Reaktion und liefert beim Schütteln mit schwach essigsaurer Kupferacetatlösung ein Kupfersalz, das nach dem Umkristallisieren aus einem Chloroform-Petroläther-Gemisch graugrüne, rhombische Kristalle vom F. 129°—130° bildet.

3. Darstellung von Tetrahydroacetophenon aus Cyclohexen und Essigsäureanhydrid.

In ein Gemisch von 8,2 g Cyclohexen und 3,6 g Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 3) wurde rasch unter Schütteln und Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung flußsäurefreies Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 21 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt, ein dunkelbraunes, sehr viskoses Oel, wurde in eine eiskalte Lösung von 136 g krist. Natriumacetat in 150 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 2,9 g 2-Acetyl-cyclohexen-(1) [1]) vom Kp_{12}: 100° – 120°, das den charakteristischen amylacetatartigen Geruch besaß, aber noch mit etwas Essigsäure verunreinigt war. Die Fraktion samt dem ganzen Destillationsrückstand wurde in das Semicarbazon übergeführt. Erhalten wurden 4,9 g Semicarbazon vom F. 210°—212° [2]), entsprechend 3,36 g 2-Acetyl-cyclohexen-(1). Die Ausbeute beträgt demnach 27% der Theorie.

4. Einwirkung von Borfluorid auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Essigsäureanhydrid.

15,13 g Dimethylanilin, gelöst in 51 g Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 4), wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung langsam mit Borfluorid gesättigt, wobei 56 g aufgenommen wurden. Zersetzt wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in eine Lösung von 136 g krist. Natriumacetat in 200 ccm Wasser. Nach Zugabe von 100 g Aetzkali wurde mit Wasserdampf destilliert und das alkalisch gemachte Destillat ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers wurden bei 80° – 120° 9,6 Acetylaceton und bei 192°—196° 14,2 g Dimethylanilin gewonnen. Eine Kondensation des Dimethylanalins mit dem Essigsäureanhydrid war also nicht eingetreten.

---

[1]) Wallach, Evans, A. **360**, 46 (1908).
[2]) Von Wallach (l. c.) wird der Schmelzpunkt des Tetrahydroacetophenon-semicarbazons zu 220°—221° angegeben.

III Synthesen von β-Diketonen durch Kondensation von Ketonen mit Essigsäureanhydrid mittels Borfluorid.

1. Darstellung von Benzoylaceton aus Acetophenon und Essigsäureanhydrid.

20 g Acetophenon und 34 g Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 2) wurden vermischt und unter Eiskühlung bis zur Sättigung Borfluorid eingeleitet, wobei 21,5 g aufgenommen wurden. Zum Schluß erstarrte fast das gesamte Reaktionsgemisch zu gelblichen Kristallen. Das Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 45 g krist. Natriumacetat in 100 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gehen zuerst einige Oeltropfen über, dann folgt das Benzoylaceton, das sich im Kühlrohr kristallinisch abscheidet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Aether mit Bikarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Die Vacuumdestillation lieferte nach einem kleinem Vorlauf 22,5 g Benzoylaceton vom Kp_{14} : 138°—140° und dem F. 60°. Ausbeute 83,3% der Theorie. Eine Vergrößerung der Essigsäureanhydridmenge gab keine Steigerung der Ausbeute. Bei Verwendung von 1 Mol Essigsäureanhydrid auf ein Mol Acetophenon betrug die Ausbeute 57,5% der Theorie.

2. Darstellung von 2-Acetyl-1-tetralon aus α-Tetralon und Essigsäureanhydrid.

6,5 g α-Tetralon[1]) (Kp_{12} : 130°) wurden mit 20,4 g Essigsäureanhydrid gemischt (Molverhältnis 1 : 4) und bei 0° mit flußsäurefreiem Borfluorid gesättigt, wobei 19 g aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in eine Auflösung von 118 g krist. Natriumacetat in 200 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Das Acetyltetralon ist nur schwer flüchtig, sodaß 3 Liter Destillat bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion aufgefangen werden mußten. Durch Ausäthern, Waschen mit Bikarbonatlösung, Trocknen, Abdampfen des Aethers und Destillation wurden 6,98 g 2-Acetyl-1-tetralon vom Kp_{12}: 173°—175° und dem F. 55°—56° erhalten. Ausbeute 83,4% der Theorie.

0,0986 g Subst.: 0,2762 g CO_2, 0,0576 g H_2O.
$C_{12}H_{12}O_2$ (188,1). Ber.: C 76,55, H 6,43.
Gef.: „ 76,40, „ 6,54.

Das 2-Acetyl-1-tetralon ist leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Aceton und Acetonitril, mittelschwer in Aethylalkohol, schwerlöslich in niedrig siedendem Petroläther. Aus Alkohol kristallisiert es in schwach grünlich gefärbten rhombischen Kristallen vom F. 55°—56°. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und liefert in alkoholischer Lösung eine violette Eisenchloridreaktion.

[1]) G. Schroeter, F. Buß: Dissert. F. Buß, Berlin 1931.

3. Darstellung von 2-Acetyl-cyclohexanon-(1) aus Cyclohexanon und Essigsäureanhydrid.

In ein mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühltes Gemisch von 24,5 g Cyclohexanon und 51 g Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 2) wurde Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 57 g aufgenommen wurden. Das dunkelrotbraune, grün fluorescierende Oel wurde in eine Auflösung von 136 g krist. Natriumacetat in 200 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der anfangs roten, dann violetten Eisenchloridreaktion abdestilliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 3,4 g Acetylaceton und 19,5 g 2-Acetyl-cyclohexanon-(1) vom Kp_{11}: 98°—101°, das sind 56% der Theorie erhalten. Dasselbe liefert mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Mit ammoniakalischer Kupferlösung ließ sich das aus Alkohol in stahlgrauen Blättchen kristallisierende Kupfersalz vom F. 160°—161° gewinnen, das schon *W. Borsche* beschrieben hat[1]).

4. Darstellung von 3-Methyl-[-propionyl-]-aceton aus Diäthylketon und Essigsäureanhydrid.

17,2 g Diäthylketon, gemischt mit 40,8 g Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 2) wurden unter Eiskühlung mit Borfluorid gesättigt, wobei 49 g aufgenommen wurden. Das ölige, rotbraune Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 300 g krist. Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingetragen, bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit 400 ccm Aether im Flüssigkeitsextraktor 48 Stunden lang ausgezogen. Nach dem Waschen mit Bikarbonatlösung und Trocknen (Natriumsulfat) wurde der Aether mit Hilfe einer Widmer-Spirale abdestilliert und der Rückstand im Vacuum fraktioniert destilliert. Erhalten wurden:

5,4 g Acetylaceton Kp_{15} : 62°—74°,
14,6 g 3-Methyl-[-propionyl-]-aceton Kp_{15} : 74°—80°,
1,4 g unreines Produkt Kp_{15} : 80°—120°, insgesamt also
16 g Diketon gleich 62,4% der Theorie,
1,6 g höhermolekulare Kondensationsprodukte Kp_{15}: 120°—130°,
1,1 g ebensolche, nicht kristallisierbare Produkte Kp_{15}: 140°—160°.

Das 3-Methyl-[-propionyl-]-aceton zeigte alle von *Morgan*[2]) angegebenen Eigenschaften. Die Farbreaktion mit Eisenchlorid ist im Gegensatz zu den Angaben von *Claisen*[3]) violett, wie schon *Morgan* und Mitarbeiter betonten.

---

[1]) W. Borsche; A. **377**, 87 (1910).
[2]) Morgan, Drew u. Porter; B. **58**, 333 (1925).
[3]) Claisen, Ehrhardt; B. **22**, 1017 (1889).

5. Darstellung von Acetylaceton aus Aceton und Essigsäureanhydrid.

In 11,6 g Aceton, gemischt mit 40,8 g Essigsäureanhydrid, wurde unter Eiskühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 45 g aufgenommen wurden. Das teilweise kristallisierte Reaktionsprodukt wurde mit 272 g Natriumacetat in 400 ccm Wasser zersetzt und das Acetylaceton mit Dampf abdestilliert und als Kupfersalz gefällt. Erhalten wurden 24,5 g Kupfersalz, entsprechend 18,74 g Acetylaceton. Das Filtrat des Kupfersalzes wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion mit Dampf destilliert und der Rest des Acetylacetons als Mono-p-nitrophenylhydrazon gefällt, wovon 6,0 g, entsprechend 2,55 g Acetylaceton, erhalten wurden. Gesamtausbeute an Acetylaceton also 21,29 g. Aus den angewandten 40,8 g Essigsäureanhydrid sind theoretisch nur 16,37 g Acetylaceton erhältlich, sodaß also das Aceton mit in Reaktion getreten sein muß.

6. Darstellung von ω-Benzal-acetylaceton aus Benzalaceton und Essigsäureanhydrid.

7,3 g Benzalaceton wurden in 20,4 g Essigsäureanhydrid gelöst (Molverhältnis 1 : 4) und unter Eiskühlung rasch mit flußsäurefreiem Borfluorid gesättigt, wobei 18 g aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von 122,4 g Natriumacetat in 175 ccm Wasser zersetzt und das Benzal-acetylaceton mit Dampf abdestilliert. Es ist sehr schwer flüchtig, sodaß 4 Liter Wasser abdestilliert werden mußten. Andere Isolierungsversuche führten nicht zum Ziel. Das Wasserdampfdestillat wurde ausgeäthert und durch Waschen und Abdestillieren des Aethers das Benzal-acetylaceton gewonnen. Erhalten 2,1 g vom F. 86°—87° entsprechend 22,3 % der Theorie. Das ω-Benzalacetylaceton bildet aus Petroläther umkristallisiert, gelbliche Nadeln vom F. 86°—87° und gibt eine rote Eisenchloridreaktion. Es ist bereits von *Lampe* u. *Milobedzka* [1]) hergestellt worden.

7. Darstellung von 1, 2, 3, 4-Tetra-phenyl-buten-(2)-on-(1) aus Desoxybenzoin und Essigsäureanhydrid.

9,8 g Desoxybenzoin wurden in 20,4 g Essigsäureanhydrid gelöst (Molverhältnis 1 : 4) und in diese Mischung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 15 g aufgenommen wurden. Das nach der Zersetzung durch Kochen mit einer Lösung von 100 g krist. Natriumacetat in 200 ccm Wasser anfallende braune Oel wurde von der wäßrigen Schicht getrennt und im Vacuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet. Der braune, schmierige Rückstand wurde mehrmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und

[1]) Lampe, Milobedzka. B. **46**, 2238 (1913).

lieferte schließlich gelbe Kristallnadeln vom F. 149°. Erhalten wurden 0,4 g. Das Produkt ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Dekalin und unlöslich in Natronlauge; in konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schmutzig-grüner Farbe.

0,1026 g Subst: 0,3374 g CO_2, 0,0558 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O$(374,18). Ber.: C 89,80, H 5,93.

Gef.: „ 89,69, „ 6,09.

Die Verbindung stellt auf Grund der Analyse das 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-buten-(2)-on-(1) von folgender Formel dar:

$$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$
$$\parallel$$
$$C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

8. Anhang.

a. Molekülverbindung aus Benzoylaceton und Borfluorid.

5 g Benzoylaceton (F. 60°) wurden in 45 ccm Borfluoridätherat gelöst bezw. suspendiert. Nach kurzer Zeit schieden sich bereits Kristalle der Borfluoridverbindung des Benzoylacetons ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit Borfluorid gesättigt, wobei 5,1 g aufgenommen wurden. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen und nach 3-stündigem Trocknen im Vacuumexsikkator zur Analyse gebracht. Die Kristalle sind außerordentlich hygroskopisch und spalten nach kurzem Stehen an der Luft Flußsäure ab.

0,2490 bezw. 0,2644 g Substanz.: 0,8018 bezw. 0,8860 g PbFCl.

$C_{10}H_{10}O_2BF_3$ (229,90). Ber: F 24,79. Gef.: F. 23,38; 24,33.

b. Molekülverbindung aus Isobutyron und Borfluorid.

2 ccm Isobutyron (Kp. 123°—124°) wurden mit 2 ccm Anisol verdünnt und bei 0° mit Borfluorid gesättigt. Die ausgeschiedenen, weißen Kristalle wurden abgesaugt und sofort analysiert.

0,3598 g Subst.: 1,0156 g PbFCl,

2 $((CH_3)_2CH)_2CO,BF_3 = C_{14}H_{28}O_2BF_3$ (296,04).

Ber.: F 19,25. Gef.: F 20,50.

Lebenslauf.

Am 26. 7. 1908 wurde ich, Otto Wilhelm Dieter Vossen zu Düsseldorf a. Rh. als Sohn des Chemikers Bartholomäus Vossen und seiner Ehefrau Magdalene geb. v. Lengefeld geboren. Ich bin evangelisch, Preuße und rein arischer Abstammung. Von Herbst 1916 bis Ostern 1918 besuchte ich die Vorschule des Gymnasiums zu Jena, wo ich Ostern 1918 in die Sexta eintrat. Von Ostern 1919 bis 1927 besuchte ich die Oberrealschule zu Höchst a. M., die ich Ostern 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom SS. 1927 bis einschl. WS. 1928/29 widmete ich mich an der Universität Frankfurt a. M. dem Studium der Chemie Im SS. 1929 studierte ich in Hamburg und vom WS. 1929/30 bis einschl. SS. 1933 an der Philipps-Universität zu Marburg a. d. Lahn, wo ich am 5. 3. 1930 das erste und am 31. 7. 1931 das zweite Verbandsexamen bestand (Verbandszeugnis Nr. 20 208). Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg in der Zeit vom 1. 11. 1931 bis 5. 8. 1933 ausgeführt.

Seit meiner Doktorprüfung bin ich als Chemiker im Werke Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie tätig.

Meine akademischen Lehrer waren
in Frankfurt: J. v. Braun, Wachsmuth, Schwarz, F. Hahn, Borsche, Magnus, Popp, Bieling,
in Hamburg: Rabe, Schlubach, Remy,
in Marburg: Meerwein, Thiel, Strecker, Kutscher, Wittig, Baars, Krollpfeiffer.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Meerwein sage ich ganz besonders herzlichen Dank, sowohl für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die mir dabei zuteil gewordene Unterstützung, als auch für sein mir jederzeit in hohem Maße bewiesenes Wohlwollen.